

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-343827

(43)Date of publication of application : 20.12.1994

---

(51)Int.Cl. B01D 53/36  
B01J 27/224

---

(21)Application number : 05-154565 (71)Applicant : SUMITOMO METAL  
MINING CO LTD

(22)Date of filing : 02.06.1993 (72)Inventor : SUZUKI TAKAO

---

(54) TREATMENT OF FLUOROCARBON-CONTAINING GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To stably decompose a fluorocarbon-containing gas oxidatively for long time by allowing the fluorocarbon-containing gas to contact with the catalyst consisting of the silicon carbide carrying platinum at more than specified temp. under the atmosphere in which steam and air coexist.

CONSTITUTION: The fluorocarbon-containing gas is allowed to contact with the catalyst consisting of the silicon carbide carrying platinum at  $\square 300^{\circ}$  C under the atmosphere in which steam and air coexist. At that time, the fluorocarbon concn. in the fluorocarbon-containing gas is  $\square 0.1$  vol.% and the specific surface area of the silicon carbide is  $\square 1$  m<sup>2</sup>/g. In such a way, the fluorocarbon-containing gas is decomposed oxidatively for long time stably.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-343827

(43) 公開日 平成6年(1994)12月20日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B01D 53/36	ZAB	G		
B01J 27/224	ZAB	A 9342-4G		

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全4頁)

(21) 出願番号 特願平5-154565

(22) 出願日 平成5年(1993)6月2日

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 鈴木 孝雄

東京都杉並区宮前5-21-30

(54) 【発明の名称】 フロン含有ガスの処理方法

(57) 【要約】

【目的】 フロン含有ガスを酸化分解するに際し、触媒寿命の長い処理方法を提供する。

【構成】 水蒸気、空気共存雰囲気下、300℃以上の温度で、白金を担持した炭化珪素からなる触媒と、フロン含有ガスを接触させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フロン含有ガスを、水蒸気空気共存雰囲気下、300℃以上の温度で、白金を担持した炭化珪素からなる触媒と接触させることを特徴とするフロン含有ガスの処理方法。

【請求項 2】 フロン含有ガス中のフロン濃度が 0.1 容量%以上であることを特徴とする請求項 1 記載の処理方法。

【請求項 3】 炭化珪素の比表面積が  $1 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の処理方法。 10

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はフロン含有ガスを水蒸気空気共存雰囲気下で触媒を用いて処理する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 フロンは、溶剤、溶媒、発泡剤等に広く使用されているが、安定性が高いためオゾン層を破壊する原因物質として懸念されており、フロンを大気中に放出させない技術の開発が望まれている。フロンを無害化 20 する処理技術としては、無害な化合物に分解することが、最も経済的と考えられている。最近、フロンを接触酸化分解反応により温和な条件で無害化する技術が開発され注目されている。

【0003】 フロンの処理方法としては、吸着によりフロンを濃縮した後、吸着剤から脱離されたガスと、空気、水蒸気などを含むガスの存在下で、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニアなどからなる担体に、銅、鉄、コバルト、ニッケル、白金などの金属を担持した触媒に接触させて、分解する方法（特開平 3-10641 30 9 号公報）が開示されている。また、フロンを含む排ガスを、チタニアジルコニア複合酸化物に遷移金属を担持してなる触媒に 100℃以上で接触させて分解する方法（特開平 4-313344 号公報）が開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上述の空気、水蒸気などを用いてフロンを酸化分解処理する触媒は、フロンの酸化分解によって生ずる塩化水素、フッ化水素に対して耐蝕性が低く、このためとくに高濃度のフロンを含有するガスを処理する場合には分解活性の安定性、 40 すなわち触媒寿命が短いという欠点がある。本発明は、水蒸気空気共存雰囲気下でフロン含有ガスを酸化分解するに際し、触媒寿命の長い処理方法を提供することを目的とするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記目的を達成するために、化学的に安定でしかも活性の高い担体と活性物質の組み合わせを検討した結果、フロン含有ガスを、水蒸気空気共存雰囲気下、300℃以上の温度で、白金を担持した炭化珪素からなる触媒と接触させる 50

ことを特徴とする本発明を見出した。本発明は、また、フロン含有ガス中のフロン濃度が 0.1 容量%以上であることを特徴とし、また、炭化珪素の比表面積が  $1 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上であることを特徴とする。

## 【0006】

【作用】 担体としては、多孔質の炭化珪素を用いる必要がある。炭化珪素は、フロンが酸化分解によって生ずる塩化水素、フッ化水素に対する耐蝕性が極めて高く、このため触媒の活性が長期間にわたって劣化しない。担体の比表面積が大きい程触媒の活性は高くなり  $1 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上であることが好ましい。担体の形状は特に限定されることはなく、球状、ペレット状等の成型担体あるいは圧損を小さくするためハニカム等のモノリス状の成型担体を使用される。

【0007】 フロンの酸化分解には、酸素が必要であり、酸素の供給源として空気が最も経済的である。水蒸気は触媒性能を維持する効果がある。導入する空気と水蒸気の量は、反応生成物がハロゲン化水素、炭酸ガスになるに十分な化学量論以上であればよい。

【0008】 フロンを酸化分解するには 300℃以上の反応温度である必要がある。300℃未満では担体の比表面積を  $1 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上であっても酸化分解の反応速度が著しく小さくなるからである。600℃を越えると、担持する白金の凝集が起り、分解活性が劣化し易くなるので、600℃以下であることが好ましい。

【0009】 活性金属である白金あるいは白金酸化物を炭化珪素の担体に担持させるには、白金を含有する溶液に担体を浸漬する方法、あるいは担体の吸液量に見合う白金含有液を含浸させる方法がある。使用する白金塩としては、塩化物、硝酸塩、酢酸塩、アンミン錯塩、有機酸塩等がある。白金含有溶液を担持した触媒前駆体を、100℃前後で乾燥した後、500℃前後で焼成し、白金塩を分解し触媒とする。

【0010】 フロンを酸化分解する装置の型式としては特に制限されないが、一般的には触媒を固定層とし、フロン含有ガスを水蒸気、空気と共に触媒層に導入する流通式接触反応装置が使用される。空間速度は 50, 000  $\text{h}^{-1}$  以下が好ましい。また、酸化分解されるフロン含有ガス中のフロン濃度が 0.1 容量%以上の高濃度 40 のとき、高い分解率が得られることから、フロン濃度は 0.1 容量%以上であることが好ましい。より好ましくは 1.0 容量%以上である。

## 【0011】

【実施例】 次に実施例で本発明を更に詳述する。

（実施例 1） 多孔質ハニカム形状炭化珪素（イビデン（株）製 Grade: SPC、細孔容積: 0.45 cc/g、BET 比表面積:  $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）を担体として用いた。1g の塩化白金酸 ( $\text{H}_2 \text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2 \text{O}$ ) を 50 cc の 0.6 mol 塩酸に溶かし、37g の担体に注ぎ白金を含浸させた。室温にて 7 h 保持後乾燥機に移

3

し、110℃で16h乾燥した。この乾燥物6.7ccを内径20mmφの石英製の燃焼管に入れ、125cc/minの空気流通下、525℃で16h焼成し白金-炭化珪素触媒を得た。触媒のPt含有率は1.0%であった。CFC113分解における触媒性能評価試験は、内径20mmφの石英製反応管を用い、水蒸気、空気共存ガス流通下、常圧にて、下記条件下で実施した。

触媒量 4.9g (6.7cc)  
CFC113液流量 0.38cc/h (1.1容量%)  
水流量 0.52cc/h (9.6容量%)

10

空気流量 6,000cc/h (89.3容量%)  
空間速度 1,000h<sup>-1</sup>  
反応温度 500℃  
反応時間 200h  
CFC113の分解率は、反応前後のCFC113濃度をガスクロマトグラフで定量分析することで計算した。触媒の分解活性は表1に示すように、反応10h時点での分解率は76%と高く、しかも200hまで活性劣化は全く認められなかった。

【0012】

【表1】

担体組成		CFC113分解率 (%)			
		10h	50h	100h	200h
実施例1	炭化珪素	76	76	76	76
実施例2	炭化珪素	48	48	48	48
比較例1	チタニア・ ジルコニア	96	82	60	20
比較例2	アルミナ	97	70	48	10
比較例3	ジルコニア	99	90	78	40

【0013】（実施例2）実施例1においてBET比表面積が0m<sup>2</sup>/gの多孔質ハニカム形状炭化珪素を担体として用いたこと以外は実施例1と同様の方法で触媒を得たのち、その分解活性を測定した。表1に示すように分解率は48%と低い200hまで活性劣化は全く認められなかった。

【0014】（比較例1）2リットルのビーカー中で、80gの塩化ジルコニル（ZrOCl<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>O）を蒸留水に溶解し、0.5molの塩化ジルコニル水溶液500ccを調製した。この水溶液に、75ccの16%四塩化チタン（TiCl<sub>4</sub>）を蒸留水で希釈し500ccとした0.5molの四塩化チタン水溶液を加えた。一方、29%アンモニア水を蒸留水で1リットルに希釈し、4.25molの希アンモニア水を調製し、25℃に保った上記硝酸ジルコニルと四塩化チタン混合水溶液に攪拌しながら20cc/minの添加速度で加え、最終pHを9.5にすることにより、水酸化ジルコニウムと水酸化チタニウムの共沈殿を生成させた。このスラリーを3h放置後ブフナーロートに移し減圧濾過し、沈殿を1リットルの蒸留水で5回洗浄し、硝酸イオン、塩素イオンとアンモニウムイオンを除去した。得られた沈殿を1リットルの蒸留水に再度懸濁させ、25℃に保ち半日放置した後ブフナーロートで減圧濾過し、沈殿を再度1リットルの蒸留水で洗浄した。この沈殿を乾燥器中で、110℃、36h乾燥した後、電気マッフル炉に移し、室温から550℃まで4℃/minの昇温速度で昇温し、550℃に5h保持焼成しジルコニア-チタニア担体を得た。担体のBET法による表面積は12

5m<sup>2</sup>/gであった。ジルコニア-チタニア担体に実施例1と同様の方法で、白金を担持して触媒を得たのち、その分解活性を測定した。表1に示すように、触媒は反応初期には分解活性が高いが、活性劣化が激しく、200h後の分解率は20%まで低下した。

【0015】（比較例2）市販のγアルミナ担体（日本ケッチェン社製、Grade-001E、BET表面積：260m<sup>2</sup>/g）を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法で白金を担持し、1.0%Pt含有白金アルミナ触媒を得たのち、その分解活性を測定した。表1に示すよう、劣化が激しく、200h後の分解率は10%まで低下した。

【0016】（比較例3）2リットルのビーカー中で、80gの塩化ジルコニル（ZrOCl<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>O）を蒸留水に溶解し、500ccの0.5molの塩化ジルコニル水溶液を調製した。一方、29%アンモニア水を蒸留水で1リットルに希釈し、4.25molの希アンモニア水を調製し、25℃に保った上記塩化ジルコニル水溶液に攪拌しながら20cc/minの添加速度で加え、最終pHを9.5にすることにより、水酸化ジルコニウムの沈殿を生成させた。このスラリーを3h放置後ブフナーロートに移し減圧濾過し、沈殿を1リットルの蒸留水で5回洗浄し、塩素イオンとアンモニウムイオンを除去した。得られた沈殿を1リットルの蒸留水に再度懸濁させ、25℃に保ち半日放置した後ブフナーロートで減圧濾過し、沈殿を再度1リットルの蒸留水で洗浄した。この沈殿を乾燥器中で、110℃、36h乾燥した後、電気マッフル炉に移し、室温から550℃まで4℃

50

／minの昇温速度で昇温し、550℃に5h保持焼成しジルコニア担体を得た。担体のBET法による表面積は53m<sup>2</sup>／gであった。ジルコニア担体に実施例1と同様の方法で、白金を担持して触媒を得たのち、その分解活性を測定した。表1に示すように、劣化が200hまで徐々に進行しており、200h後の分解率は40％まで低下した。

【0017】(実施例3～4)実施例1, 2においてC

FC113液流量、水流量、空気流量を、CFC113濃度0.1容量％、水蒸気0.9容量％、空気99.0容量％になるように調整して評価試験したこと以外は、実施例1, 2と同様の方法で触媒を得たのち、その分解活性を測定した。その結果を表2に示す。

【0018】

【表2】

担体組成		CFC113分解率(%)			
		10h	50h	100h	200h
実施例3	炭化珪素	70	70	70	70
実施例4	炭化珪素	43	43	43	43
比較例4	チタニア・ ジルコニア	89	86	83	80
比較例5	アルミナ	90	80	75	69
比較例6	ジルコニア	93	90	87	85

【0019】(比較例4～5)比較例1, 2, 3においてCFC113液流量、水流量、空気流量を、CFC濃度0.1容量％、水蒸気0.9容量％、空気99.0容量％になるように調整して評価試験したこと以外は、比較例1, 2, 3と同様の方法で触媒を得たのち、その分解活性を測定した。その結果を表2に示す。

【0020】表2より、炭化珪素を担体とする触媒はフロン濃度が低くなると、フロン濃度が高いときに比べ分解活性は下がる傾向を示すが200hまでの活性劣化は全く認められなく、一方チタニア・ジルコニア、アルミナ、ジルコニアを担体とする触媒はフロン濃度が低くなると、フロン濃度が高いときに比べ、10hまでの分解

著しく改善されていることが分かる。

【0021】(実施例5～9)実施例1において、反応温度を300℃、400℃、500℃、600℃、650℃としたこと以外は実施例1と同様の方法で触媒を得たのち、その分解活性を測定した。その結果を表3に示す。

【0022】(比較例7)実施例1において反応温度を200℃としたこと以外は、実施例1と同様の方法で触媒を得たのち、その分解活性を測定した。その結果を表3に示す。

【0023】

【表3】

反応温度(℃)		CFC113分解率(%)			
		10h	50h	100h	200h
実施例5	300	10	10	10	10
実施例6	400	34	34	34	34
実施例7	500	76	76	76	76
実施例8	600	95	94	93	93
実施例9	650	99	98	97	95
比較例7	200	3	3	3	3

【0024】表3よりフロンを酸分解するときの反応温度は300℃以上が必要であり、600℃を越えると分解活性が徐々に低下することが分かる。

【0025】

【発明の効果】本発明によれば、フロン含有ガスを長時間安定して酸分解することが可能になる。